

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-275084

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 L

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

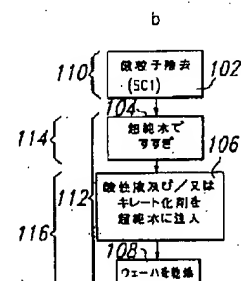
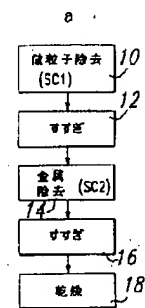
(21) 出願番号	特願平8-335995	(71) 出願人	590000879 テキサス インストルメンツ インコーポ レイテッド アメリカ合衆国テキサス州ダラス, ノース セントラルエクスプレスウェイ 13500
(22) 出願日	平成8年(1996)12月16日	(72) 発明者	トレース キュー, ハード ベルギー国 ルーベン、カペルドリーフ 75
(31) 優先権主張番号	0 0 8 6 6 3	(72) 発明者	ポール ダブリュ. マーテンズ ベルギー国 ルーベン、カペルドリーフ 75
(32) 優先日	1995年12月15日	(74) 代理人	弁理士 浅村 皓 (外3名)
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 半導体基板の洗浄方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 基板表面の清浄度を向上し、洗浄処理に要する時間、器材及び化学薬品を低減する洗浄方法を提供する。

【解決手段】 半導体基板の洗浄方法は、半導体基板を微粒子除去処理するステップ（ステップ102）と、半導体基板を概略2～6のpH値の溶液中で洗浄とすすぎ洗いとを同時に行うステップ（ステップ104及び106）と、半導体基板を乾燥させるステップ（ステップ108）、とからなる。半導体基板を乾燥するステップは、マランゴニ法、回転乾燥、もしくは蒸気可能によって行われる。好ましくは、乾燥ステップは、すすぎ洗いステップ直後に半導体基板を不活性気体と有機蒸気とからなる雰囲気中に曝すことによって行われ、有機蒸気は好ましくは、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びそれらの任意の組合せからなる群から選択される。溶液には、HCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HF、HBr、HI、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、及び酢酸からなる群から選択される酸が含まれる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板を洗浄する方法であって、半導体基板を粒子除去処理するステップと、上記半導体基板を概略2～6の範囲のpH値を有する溶液の中で洗浄とすすぎ洗いを同時に行うステップと、前記半導体基板を乾燥させるステップと、を含むことを特徴とする方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体デバイスの製作及び処理の方法に関するものであり、更に詳しくは半導体ウェーハ表面の調整及び洗浄に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】例えば、集積回路や液晶ディスプレイの製作において、基板の不純物は多くの問題の誘因となるから可能な限り除去しなければならない。このような不純物の例としては、残留した微粒子、有機物、及び金属がある。半導体デバイスの製作においては典型的にはウェット処理が適用される。ウェット洗浄処理には、微粒子除去及び金属除去のステップ、それらのステップ間に行われるすすぎ洗いステップからなる一連のシーケンスを経て、乾燥ステップで終わるものがある。乾燥は典型的にはウェーハを回転させてウェーハ上の液体を飛散させることか、もしくはウェーハを高温イソプロピルアルコール蒸気雲から引き揚げてウェーハの表面にアルコール蒸気を凝結させて脱水することによって遂行される。

【0003】この形式のウェット洗浄処理は、極めて重大な欠点を有しており、とりわけ、金属（典型的には強酸性の混合物を含む）の除去処理は、ウェーハの表面に微粒子を付着させ、微粒子（典型的には塩基/酸化物の混合物を含む）の除去処理はウェーハの表面に金属を付着させる。したがって、次段に微粒子除去ステップを伴う金属除去ステップは残留金属を生ずる結果に終わり、また逆順の工程では比較的少量の微粒子の残留で済むが、最終すすぎ洗いステップによって金属が不純物として混入することがある。

【0004】乾燥後のウェーハ表面の残留物の量を減少させるために、「マランゴニ乾燥」と称される乾燥方法が導入された。1990年8月27発行の米国化学学会誌、Langmuir、第6巻第11号、1701～1703ページ掲載のアー・エフ・エム・リーナーズ（A. F. M. Leenaas）、ジェー・エー・エム・ホイットホルスト（J. A. M. Heuthorst）、及びジェー・ジェー・エッケル（J. J. Oekel）著；「マランゴニ乾燥法：新しい超清浄乾燥処理（Marangoni Drying: A New Extremely Clean Drying Process）を参照されたい。この乾燥方法は典型的にはUPW（超純水）の中でウェーハをすすぎ洗った後ウ

ェーハを乾燥させる方法を含む。乾燥ステップは、ウェーハをすすぎ液からゆっくり引き揚げると直ちに、微量の有機蒸気と組み合わせられた窒素ガスからなる混合気体にウェーハを曝すことからなる。有機蒸気が残存する水に溶け込むと、基板上の濡れ薄層（wetting film）内に表面張力勾配が形成され、それによって基板表面から水の薄層を短時間で消失するようになる。

【0005】このことに鑑みて、「マランゴニ乾燥装置」は昇降可能な覆蓋を有するすすぎ槽を具備し、ウェーハが乾燥装置のすすぎ槽内に浸されると覆蓋が降下するようになっている。ウェーハは所望の時間にわたってすすぎ洗いされた後、腕状部材によって液体（典型的には水）から引き揚げられる。すすぎ槽上方の雰囲気は飽和状態のIPA（イソプロピルアルコール）蒸気を含むN<sub>2</sub>からなる。これはIPA中にN<sub>2</sub>を気泡の形態で吹き込むことによって実現され、水とウェーハとの間に（例えウェーハの表面が親水性であっても）或る有限の接触角を生ぜしめる雰囲気を得られ、ウェーハの水分を切って乾燥できるようになる。アー・エフ・エム・リーナーズ（A. F. M. Leenaas）及びジェー・ジェー・エッケル（J. J. Oekel）出願の欧州特許明細書、公告番号第0385536B1号、を参照されたい。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】液体すすぎ剤として超純水を用いる標準的マランゴニ法を適用すると、乾燥後の基板表面には金属が残留することがある。その理由は、使用可能な最高級の純度の水（超純水）でもやはり微量の金属を含んでおり、半導体基板が中性pH（略7）の水に触れると金属が水から半導体表面へ付着するからである。したがって、本発明の一つの目的はウェーハ表面に残る残留金属の量を更に減少させる方法を提供することである。

【0007】本発明の別の目的は、ウェーハを洗浄するために必要な時間及び器材並びに化学薬品の量を減らすことである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の一つの実施態様は、半導体基板を洗浄する方法であって、半導体基板を微粒子除去処理するステップと、半導体基板を概略2～6のpH値を有する溶液の中で洗浄とすすぎ洗いを同時に行うステップと、半導体基板を乾燥するステップとから構成される方法である。乾燥ステップはマランゴニ法、回転乾燥法、もしくは蒸気乾燥法によって行われてもよい。好ましくは、半導体基板を乾燥するステップはすすぎ洗いステップの直後に半導体基板を不活性気体と有機蒸気からなる雰囲気中に曝すことによって行われ、有機蒸気は好ましくはイソプロピルアルコールと、窒素、アルゴン、ヘリウムもしくはそれらの任意の組合せからなる群から選択された不活性気体とから構成される。溶液に

使用される溶質のうち好ましい酸は容易にすすぎ洗いでできるものであることは当然である。気体状態の前駆体から直接に誘導できる酸は、酸の残滓が揮発するから、最も効果的に作用する。溶液には、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$ 、及び酢酸からなる群から選択される酸が含まれる。 $\text{H}_3\text{PO}_4$ や $\text{H}_2\text{SO}_4$ のような通常入手可能な他の酸も使用可能である。

【0009】本発明の別の実施態様も半導体基板を洗浄する方法であって、半導体基板を微粒子除去処理するステップと、半導体基板を錯化／キレート化剤を含む溶液中で洗浄とすすぎ洗いを同時に行うステップと、半導体基板を乾燥するステップとから構成される方法である。乾燥ステップは、マランゴニ法、回転乾燥、もしくは蒸気乾燥によって行われてもよい。好ましくは、半導体基板を乾燥するステップはすすぎ洗いステップの直後に半導体基板を不活性気体と有機蒸気からなる雰囲気中に曝すことによって行われ、この有機蒸気はイソプロピルアルコールと、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びそれらの任意の組合せからなる群から選択された不活性気体とからなる。好ましくは、錯化／キレート化剤はEDTA（エチレンジアミン四酢酸）、シュウ酸、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、及びリン酸からなる群から選択される。

【0010】本発明の更に別の実施態様も半導体基板を洗浄する方法であって、半導体基板を洗浄処理するステップと、半導体基板を概略2～6の間のpH値を有する溶液中ですすぎ洗いするステップとからなる方法がある。上記のpH値は、溶液に酸（ $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、及び $\text{H}_2\text{CO}_3$ ）やその他の酸からなる群から選択された酸、好ましくは気体状態の原料を水に混合して誘導される酸）を加えることによって得られる。溶液に使用される溶質のうちで好ましい酸は容易にすすぎ洗いでできるものであることは当然である。気体状態の前駆体から直接に誘導される酸は、酸の残滓が揮発するから、最も効果的に作用する。溶液には、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$ 及び酢酸からなる群から選択される酸が含まれる。 $\text{H}_3\text{PO}_4$ や $\text{H}_2\text{SO}_4$ のような他の酸も使用可能である。この方法によれば、洗浄後に低レベルの金属不純物しか付着していない半導体基板が得られる。多数の金属の半導体基板表面への付着は、それらの金属が溶存し半導体基板が浸される水のpHに依存するのである。

【0011】本発明の更に別の実施態様も半導体基板を洗浄する方法であって、洗浄槽に貯留された洗浄液中に半導体基板を浸して所望の洗浄操作を実施するステップと、概略2～6の間のpH値を有する第2の溶液を再循環させながらこの溶液中で半導体基板を洗浄するステップと、第2の溶液を洗浄槽から溢流させながらその溶液中で半導体基板をすすぎ洗いするステップからなる方法である。特殊な実施態様では、異なる処理ステップに応じて2つの槽を使用することがある。溶液に使用される

溶質として好ましい酸は、容易にすすぎ洗いでできるものであることは当然である。気体状態の前駆体から直接に誘導される酸は、酸の残滓が揮発するから、最も効果的に作用する。溶液には、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$ 、及び酢酸からなる群から選択される酸が含まれる。 $\text{H}_3\text{PO}_4$ や $\text{H}_2\text{SO}_4$ のような通常入手可能な他の酸も使用可能である。

【0012】

【発明の実施の形態】液体から固体表面への微粒子付着は、洗浄及びすすぎ洗い処理においては、溶液のpH値及びイオン強度から強い影響を受ける。金属除去は、溶液に含まれる金属を錯化もしくはキレート化する他の種類の反応種と同様に、溶液のpHからも強い影響を受ける。典型的な洗浄処理においては、金属除去ステップの各ステップ間に超純水すすぎ液による微粒子除去を介在させ、両ステップが交互に行われるようにして、交差汚染（cross contamination）を最小化し、無用な副反応を防止する。典型的なウェーハ製作場で大きな床面積を占めるウェットベンチに、これらの浴槽全部が収容される。

【0013】図1aは、標準的な洗浄、すすぎ洗い及び乾燥の手順を示す。図1aの方法では、SC1微粒子除去ステップ（ステップ10）の実施後にすすぎ洗い（ステップ12）を行い、SC2金属除去ステップ（ステップ14）の実施後にすすぎ洗い（ステップ16）を行い、その後で乾燥ステップ（ステップ18）を実施する。これらの各ステップは別々の浴槽で実施され、好ましくは、すすぎ洗いステップでは超純水を使用してウェーハ表面に残る不純物の量を減らすようにする。

【0014】図1bを参照すると、本発明の一つの実施態様であって、新規に考案された処理手順に変えることによって、微粒子付着と金属付着との間のトレードオフの必要性を緩和する方法を示す。この図に示す本発明の実施態様は、2つの別個の浴槽（槽110及び112）で実施されてもよいし、あるいは3つの浴槽（槽110、114及び116）で実施されてもよい。本発明の利点の一つは、ステップ104、106、及び108がすべて1つの浴槽で実施できることである。しかし、SC1処理（ステップ102）の処理液がかなり濃縮されたものであって、すすぎ洗い処理の完了までに比較的長時間を要する場合には、すすぎ洗いステップ104を別個の浴槽で実施すべきである。

【0015】この本発明の実施態様では、ウェーハは微粒子除去液（ステップ102）から直接取り出され、好ましくはマランゴニ乾燥装置内で、超純水を用いて所定の時間にわたってすすぎ洗いを施され（ステップ104）、その後で少量の酸がすすぎ液に注入される（ステップ106）。この酸は、シリコン、酸化ケイ素、窒化ケイ素もしくはその他のウェーハ構造体や材料に有害な腐食をもたらすことがなく、また有機蒸気と有害な反応

を起こすことがないものであれば、どんな酸でもよい。pH値が、Si及びSiO<sub>2</sub>表面のゼロ電荷点(pH値は略2)もしくはそれ以上に、保たれておれば、微粒子の付着は防止され、またpH値は酸性域にあるから、金属付着も大幅に減る。その後で、ウェーハは酸性溶液から引き揚げられ、乾燥される(ステップ108)。好ましくは、ステップ108はマランゴニ法を用いて行われるが、回転乾燥技術を用いたり、あるいは蒸気乾燥技術を用いて行われてもよい。エー・エフ・エム・リーナズ(A. F. M. Leenaas)及びジェー・ジェー・ファン・エッケル(J. J. van Oekel)出願の欧州特許明細書、公告番号第0385536B1号、を参照されたい。

【0016】ステップ106では、塩酸をすすぎ液に注入するのが好ましいが、ウェーハの浸食、ウェーハ表面への不要な残滓の残留、有機蒸気と有害な反応、もしくは乾燥工程と干渉が起こらない限り、どんな酸であっても許可可能な結果をもたらす。酸の選定(好ましくはHCl、HNO<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HFもしくは酢酸)は、好みとウェーハ表面に存在する物質によって定められる。錯化剤もしくはキレート化剤は金属を取り込むが微粒子混入には殆ど影響を与えないから、これらの薬品類がすすぎ液(酸性もしくは中性であっても)中に加えられてもよい。錯化剤もしくはキレート剤は、好ましくはEDTA(エチレンジアミン四酢酸)、シュウ酸、H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、及びリン酸のいずれかである。この実施態様によって、金属と微粒子とをトレードオフする問題が解決され、最終の超純水すすぎ洗いの必要性も無

くなる。

【0017】

【発明の効果】次の2つの表は、図1bで示した本発明がもたらす効果を示す。この2つの表のデータは、試験ウェーハが最初にSC1洗浄処理(NH<sub>4</sub>OH:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>Oは0.25:1:5の比率)を施された後で計測されたものであって、洗浄液には1重量ppb(10<sup>-9</sup>)のFe、2重量ppbのZn、及び20ppbのCaが混入していた。これらの金属のレベルは、本発明の効果を明瞭に示せるように、通常よりも高くされた。Coのデータも含めてあるが、これはSC1洗浄処理後に極微量のCoを検出したからである。次の表には、SC1洗浄処理後に第1の群のウェーハで検出された金属レベル(10<sup>10</sup>atoms/cm<sup>2</sup>単位)と;SC1洗浄処理後に本発明を用いた洗浄/すすぎ洗いステップをpH値3の洗浄すすぎ液で施した第2の群のウェーハの金属レベルと;SC1洗浄処理後に本発明を用いた洗浄/すすぎ洗いステップをpH値2の洗浄すすぎ液で施した第3の群のウェーハの金属レベルと;SC1洗浄処理後に本発明を用いた洗浄/すすぎ洗いステップをpH値1の洗浄すすぎ液で施した第4の群のウェーハで検出された金属レベルとが列挙してある。詳しくは、ウェーハはマランゴニすすぎ槽に浸され、pH値1、2、もしくは3のすすぎ液によって5分間処理された後、乾燥された。これらの金属レベルは次のとおりである。

【0018】

【表1】

	Ca (10 <sup>10</sup> atoms/cm <sup>2</sup> )	Fe (10 <sup>10</sup> atoms/cm <sup>2</sup> )	Co (10 <sup>10</sup> atoms/cm <sup>2</sup> )	Zn (10 <sup>10</sup> atoms/cm <sup>2</sup> )
SC1後	60.6	144	2.6	83.8
SC1後に pH3で処理	1.4	5.5	0.1	0.3
SC1後に pH2で処理	2.6	15.4	0.2	0.9
SC1後に pH1で処理	3.2	4.9	検出されず	3.0

【0019】洗浄及びすすぎ洗い後のウェーハ表面に残留している微粒子に関しても同様な計測が行われた。これらの計測は、比較的清浄(0.15未満の微粒子が50個/ウェーハ未満であって、0.4μm未満の微粒子が10個/ウェーハ未満)であって、マランゴニ乾燥装置の異なるpH値のすすぎ液で10分間処理されたウェー

ハについてなされた。次表には処理の前/後の変化量が示してあり、3つの行は本発明の別々の実施例を示す。

【0020】

【表2】

	>0.15 μm	>0.4 μm
pH3で処理後	-1.4±4.9	-3.8±2.8
pH2で処理後	8.8±6.3	-0.5±3.1
pH1で処理後	51±6.3	21.8±4.6

【0021】本発明の別の実施例は弱酸性すすぎ液の使用に関するものであって、洗浄されたウェーハが金属不純物によって汚染されるのを防止するものである。好ましくは、すすぎ液は好ましくはUPW（超純水）もしくはDIW（脱イオン水）に $\text{HNO}_3$ を加えた組成であって、すすぎ液がpH値を4～6程度に保つようにする。

表3の第2行は、本発明による本実施例のすすぎ洗いステップ適用後の半導体ウェーハ表面の不純物レベルの改善効果を示す。

【0022】

【表3】

金属	Ca	K	Fe
高pHの表面密度 ( $10^{10}/\text{cm}^2$ )	310	3.6	7.2
低pHの表面密度 ( $10^{10}/\text{cm}^2$ )	5.8	3.5	4.6
相対低減率	98%	4%	36%

【0023】表3は、半導体ウェーハが、洗浄、すすぎ洗い及び回転乾燥された実験の結果を示す。中性pH値のDIWのすすぎ液では、すすぎ洗い時にウェーハ表面に金属不純物が付着する可能性がある。本発明による本実施例によれば、すすぎ洗い時にすすぎ液に酸が加えられてすすぎ液のpHを下げるようにし、それによってこれらの金属がウェーハ表面を汚染する能力を減少させる。

【0024】表3のデータは、SC1及びSC2の洗浄処理を施され、次いでDIWに2ppm ( $5.0 \times 10^{-8}$ モル/リットル)のCa並びに等モル量のK及びFeを加えた液中ですすぎ洗いを施された後の試験ウェーハについて測定されたものである。第2行のデータ（本発明を反映して）は硝酸で酸性化されたすすぎ液の効果を示しており、第1行のデータは高pH値でのすすぎ洗い後の半導体ウェーハ表面に残された不純物を示している。

【0025】詳細に説明すると、表3の不純物レベルのデータは、試験ウェーハが次に示す処理を施された後に計測された。最初に、受入れたウェーハ、p形シリコンウェーハ（100）、が初期洗浄処理を使用するFSI水銀装置（FSI Mercury）で洗浄された。SC1溶液は0.25:1:5の比率に $\text{NH}_3$ : $\text{H}_2\text{O}_2$ : $\text{H}_2\text{O}$ が調製され、SC2溶液は1:1:5の比率で $\text{HCl}$ : $\text{H}_2\text{O}_2$ : $\text{H}_2\text{O}$ が調製された。次に、これらの溶液の浴槽は50°Cまで昇温され、洗浄液は再循環されて汙過された。次に、これらの洗浄液中でウェーハが10分間処理された。その後で、ウェーハは洗浄槽から引き上げられ、数秒間にわたって過剰洗浄剤が滴下するままにした。次に、いずれも $5.0 \times 10^{-8}$ モル/リットルの各金属種（Ca、Fe及びK）及び硝酸を含有するDIWの溢流混合液ですすぎ洗いが行われた。硝酸濃度は別個の実験的試行ごとに $1 \times 10^{-4}$ ～ $2 \times 10^{-6}$ モル/リットルの間の異なる値をとるようにされた。その後で、ウェーハは付加的すすぎ洗いを施されることなく回転乾燥された。ウェーハはVPD（気相分解）処理された。その後で、不純物はGeMeTec社製パッド走査装置で捕集され、 $\text{HF}$ : $\text{H}_2\text{O}_2$ : $\text{H}_2\text{O}$

(0.9:1.8:60ミリリットル)の液滴を移動させてDSE（液滴表面エッチング）が行われた。液滴はウェーハの中央部から周縁部へ向けて螺旋状に移動した後、再び中央部に復帰した。この後で、斑点状の液滴は加熱ランプ下で気化させられた。乾燥した斑点の位置はセンサ社製粒子計数マッピング装置によって決定された。次いで、この斑点はアトミカ社製8010形TXRF（痕跡X線蛍光分析）装置によって計測された。

【0026】表3は3行のデータを含んでおり、高pH値（略6）の場合における金属の表面濃度、本発明による処理（すなわち、略4の低pH値ですすぎ洗いをを行う）後の金属の表面濃度、及び低pHすすぎ洗いの効果による表面濃度の相対減少量を示す。本発明を適用したこの実施例に関して、すすぎ液に硝酸を加えることがCaの表面濃度の減少に有効なことが分かる。その他の金属、すなわちKとFe、は僅かに減少しているものの、これらの金属は当初から同程度に微量しか存在していなかった。これら3種類の金属すべての最終的表面濃度は同程度に低い。本発明を適用したこの実施例は、すすぎ液を再循環させ、第2のすすぎ液を浴槽から溢流させながら、すすぎ液中で半導体基板をすすぎ洗いするようにして実施できる。特殊な実施態様では、異なる処理ステップに応じて、2つの浴槽を使用することもできる。使用される溶質として好ましい酸は容易にすすぎ洗いでできるものであることは当然である。気体状態の前駆体から直接に誘導される酸は残留した酸が揮発するから最も効果的に作用する。すすぎ液は $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$ 及び酢酸からなる群から選択された酸を含む。 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 及び $\text{H}_2\text{SO}_4$ のような通常入手可能な酸も使用できる。

【0027】図2aはウェット処理フローを示す。この処理フローではウェット処理（好ましくはSC1微粒子除去ステップを含む処理）が終わると、HFステップ204に移る。HFステップ204が行われると、自然酸化物領域のような無用なあらゆる酸化物領域及び微粒子が除去される。HFステップ204に続いて、すすぎ洗いステップ206及び乾燥ステップ208が行われる。これらの異なるステップはそれぞれ異なる浴槽で行われ

る。

【0028】図2bは、本発明の新規な考案を適用したウェット処理フローを示す。図2aの処理フローと同様に、ウェット処理（好ましくはSC1微粒子除去ステップを含む）及びHFステップが最初に行われる。しかし、図2aの工程フローとは異なり、本発明を適用した実施態様はUPWによるすすぎ洗いステップを含んでおり、UPWには後で弱酸性液もしくはキレート剤のいずれかが注入される（ステップ210）。このステップ後には、微粒子及び金属残留物はかなり十分に半導体ウェーハ表面から除去されている。したがって、乾燥ステップ212では任意の形式の乾燥ステップが行われてもよい。厳密な実施態様では、マランゴニ形式の方法が好ましい。ステップ210及び212は好ましくは1つの浴槽（槽214）で行われる。

【0029】図3、4a及び4bを通して参照する場合、同じ参照番号を有する構造体は同じ構造体であることを意味する。したがって、図3を参照して説明する構造体については、他の2つの図面を参照して説明することを省く。

【0030】図3は、本発明の一つの実施態様に適合した装置300を示す。基本的には、装置300はマランゴニ形乾燥装置であるが、改修されており、本発明の方法による処理を容易化するようにになっている。カセット312付のウェーハ314は浴槽319に浸され、化学薬品316（好ましくは弱酸性液もしくはキレート剤を混合したUPW）がウェーハ314の周囲を巡って浴槽319から流れ出て（溢流318）、ドレーン306へ流入する。着脱可能な覆蓋304が浴槽を覆い、ガス（好ましくは $N_2$ とIPA）が開口302を通して装置内に注入される。すすぎ液316内でのウェーハ314の洗浄が終わると、ウェーハは腕状部材310によってすすぎ液316から徐々に持ち上げられ、液から離脱して浮かび上がる。

【0031】図4aは溢流すすぎ洗い装置400を示す。すすぎ液316は流入口308から導入される。すすぎ液316は溢流し（溢流318として示す）、ドレーン306を通して排出される。図4bの装置401では、すすぎ液は弁408を経て流入口308から導入される。溢流318は開口403及び切換器402（すすぎ液をドレーン306もしくは循環路に導く）を通して流出して、ドレーン306から排出されるか、もしくは循環する。すすぎ液が循環する場合は、すすぎ液は循環ポンプ404を通り、更に好ましくは粒子フィルタ406を通過して不純物を濾過する。粒子フィルタ406は随意である。循環する場合には弁408は閉じている。

【0032】本発明は、マランゴニ乾燥装置の通常の機能を改変し、すすぎサイクルに使用される液体を僅かに酸性にしたりキレート化剤もしくは錯化剤を加えたりすることによって金属を捕集できるようにすることを含む

が、それに限定するものではない。本発明の方法によれば、金属除去ステップ及びすすぎ洗いステップが1つの処理槽で行えるうえ、処理時間が短縮する。最終すすぎ洗いを不要になることによって1バッチ当たりのもでも10分ほど節約できる。

【0033】上述の説明は本発明の特定の実施態様に関するものであったが、それらの説明は本発明の範囲を限定するものと解釈されるべきものではない。当業界の技術者には本発明の基本的方式を理解すれば本発明には多数の実施態様があることは明らかであろう。本発明の範囲は特許請求の範囲によってのみ限定されるものである。

【0034】以上の説明に関して、更に以下の項を開示する。

(1) 半導体基板を洗浄する方法であって、半導体基板を粒子除去処理するステップと、上記半導体基板を概略2〜6の範囲のpH値を有する溶液の中で洗浄とすすぎ洗いを同時に行うステップと、前記半導体基板を乾燥させるステップと、を含むことを特徴とする方法。

(2) 前記乾燥させるステップが、マランゴニ法、回転乾燥、もしくは蒸気乾燥によって遂行される第(1)項記載の方法。

(3) 前記半導体基板を乾燥させるステップが、前記すすぎ洗いステップの直後に前記半導体基板を不活性気体と有機蒸気とからなる雰囲気曝すことによって遂行される第(1)項記載の方法。

(4) 前記有機蒸気がイソプロピルアルコールからなる第(3)項記載の方法。

(5) 前記不活性気体が、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びそれらの任意の組合せからなる群から選択される第(3)項記載の方法。

(6) 前記溶液が、気体状態の化学剤を水に溶解させることによって得られる酸からなる第(1)項記載の方法。

(7) 前記溶液が、 $HCl$ 、 $HNO_3$ 、 $H_3PO_4$ 、 $H_2SO_4$ 、 $HF$ 、 $HBr$ 、 $HI$ 、 $H_2CO_3$ 及び酢酸からなる群から選択される酸を含む第(1)項記載の方法。

【0035】(8) 半導体基板を洗浄する方法であって、半導体基板を粒子除去処理するステップと、上記半導体基板を錯化／キレート化剤を含む溶液の中で洗浄とすすぎ洗いを同時に行うステップと、前記半導体基板を乾燥させるステップと、を含むことを特徴とする方法。

(9) 前記乾燥させるステップが、マランゴニ法、回転乾燥、もしくは蒸気乾燥によって遂行される第(8)項記載の方法。

(10) 前記半導体基板を乾燥させるステップが、前記すすぎ洗いステップの直後に前記半導体基板を不活性気体と有機蒸気とからなる雰囲気曝すことによって遂行される第(8)項記載の方法。

(11) 前記有機蒸気がイソプロピルアルコールからなる第(10)項記載の方法。

(12) 前記不活性気体が、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びそれらの任意の組合せからなる群から選択される第(10)項記載の方法。

(13) 前記錯化/キレート化剤が、EDTA、シュウ酸、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、及びリン酸からなる群から選択される第(8)項記載の方法。

【0036】(14) 半導体基板上に電気デバイスを製作する方法であって、半導体基板を洗浄するステップと、上記半導体基板を洗浄する前記ステップの後で前記半導体基板を概略2〜6の範囲のpH値を有する溶液の中ですすぎ洗いするステップであって、前記すすぎ洗いステップが前記半導体基板上の金属異物の付着を減少させるようにするステップと、を含むことを特徴とする方法。

(15) 前記溶液が、略3〜略5の範囲のpH値を有する第(14)項記載の方法。

(16) 前記溶液が、略4のpH値を有する第(14)項記載の方法。

(17) 前記溶液が、気体状態の化学剤を水に溶解させることによって形成される酸からなる第(14)項記載の方法。

(18) 前記溶液が、水と、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、及びそれらの混合物からなる群から選択される化学剤と、からなる第(14)項記載の方法。

(19) 前記化学剤の濃度が $10^{-2}$ 〜 $10^{-6}$ モル/リットルの範囲である第(18)項記載の方法。

(20) 前記化学剤の濃度が $10^{-4}$ モル/リットルである第(18)項記載の方法。

【0037】(21) 半導体基板を洗浄する方法であって、前記半導体基板を第1の溶液を含む槽に浸すステップと、前記半導体基板を概略2〜6の範囲のpH値を有する第2の溶液中ですすぎ洗いし、その間に前記第2の溶液を再循環させるステップと、を含むことを特徴とする方法。

(22) 前記第2の溶液を前記槽の内部で再循環させる第(21)項記載の方法。

(23) 前記すすぎ洗いステップが第2の槽の内部で行われる第(21)項記載の方法。

(24) 前記第2の溶液が前記槽を溢流する第(22)項記載の方法。

(25) 前記第2の溶液が前記第2の槽を溢流する第(23)項記載の方法。

(26) 前記第2の溶液を再循環させて、槽を溢流した前記第2の溶液を前記槽に再導入するようにする第(21)項記載の方法。

(27) 溢流する前記第2の溶液を、前記槽を溢流した後で、外部に排出する第(21)項記載の方法。

(28) 前記第2の溶液が概略3〜5の範囲のpH値

を有する第(21)項記載の方法。

(29) 前記第2の溶液が略4のpH値を有する第(21)項記載の方法。

(30) 前記第2の溶液が気体状態の化学剤を水に溶解させることによって形成される酸を含む第(21)項記載の方法。

(31) 前記第2の溶液が、水と、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、及びそれらの混合物からなる群から選択される化学剤と、からなる第(21)項記載の方法。

(32) 前記化学剤の濃度が $10^{-2}$ 〜 $10^{-6}$ モル/リットルである第(27)項記載の方法。

(33) 前記化学剤の濃度が略 $10^{-4}$ モル/リットルである第(27)項記載の方法。

【0038】本発明の実施態様は半導体基板を洗浄するための方法であり、この方法は、半導体基板を微粒子除去処理するステップ(ステップ102)と、半導体基板を概略2〜6のpH値の溶液中で洗浄とすすぎ洗いとを同時に行うステップ(ステップ104及び106)と、半導体基板を乾燥させるステップ(ステップ108)、とを含む。乾燥ステップは、マランゴニ法、回転乾燥、もしくは蒸気可能によって行われる。好ましくは、半導体基板を乾燥するステップは、すすぎ洗いステップ直後に半導体基板を不活性気体と有機蒸気とからなる雰囲気中に曝すことによって行われ、有機蒸気は好ましくは、窒素、アルゴン、ヘリウム、及びそれらの任意の組合せからなる群から選択される。溶液は、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HF}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、及び酢酸からなる群から選択される酸を含む。

【図面の簡単な説明】

【図1】aは半導体ウェーハを洗浄、すすぎ洗い、及び乾燥処理する標準的方法を示すフロー図である。bは本発明の一つの実施態様の方法を示すフロー図である。

【図2】aは半導体ウェーハを洗浄、すすぎ洗い、及び乾燥処理する方法を示すフロー図である。bは本発明の別の実施態様の方法を示すフロー図である。

【図3】本発明に適合させたマランゴニ形乾燥装置の断面概要図である。

【図4】aは溢流すすぎ洗いを行う装置の単純化した構造図である。bは再循環及び溢流リンスを行う装置の単純化した構造図である。

【符号の説明】

300 改修されたマランゴニ形乾燥装置

302 開口

304 覆蓋

306 ドレーン

310 腕状部材

312 カセット

314 半導体ウェーハ

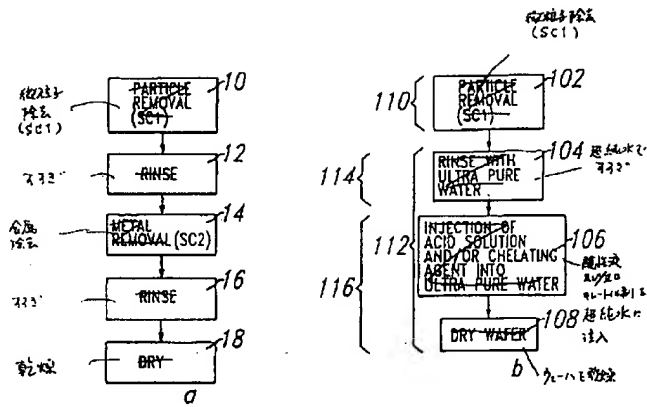
316 すすぎ液

318 溢流

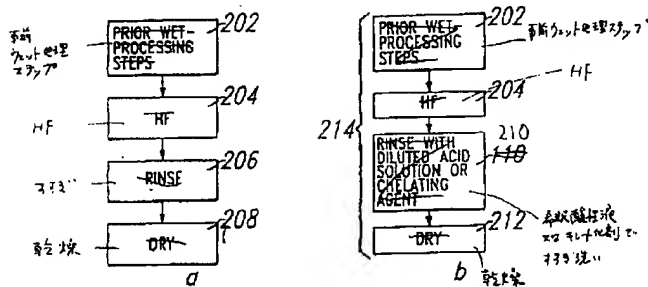


## 319 浴槽

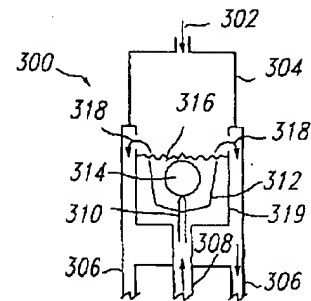
【図1】



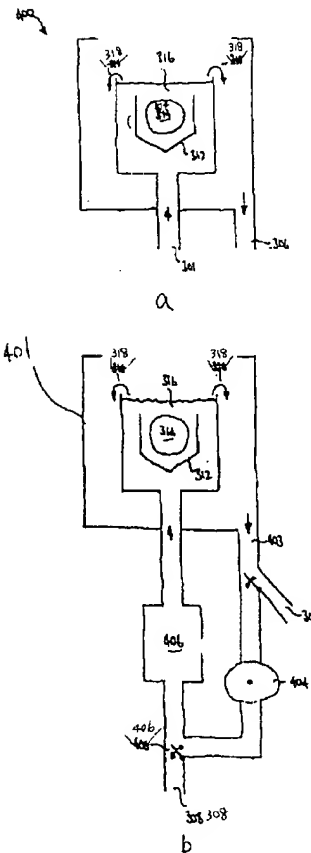
【図2】



【図3】



【図4】



【手続補正書】

【提出日】平成9年4月1日

【図1】

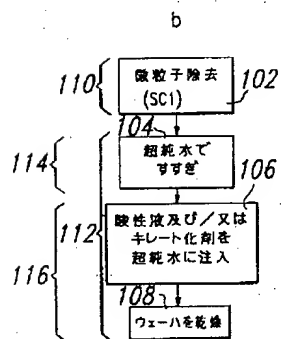
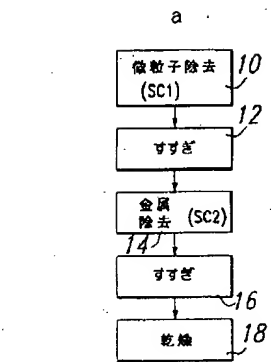
【手続補正2】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図1

【補正方法】変更

【補正内容】



【手続補正3】

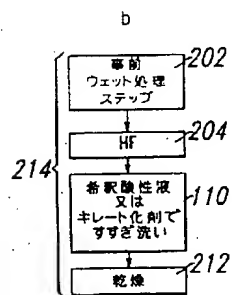
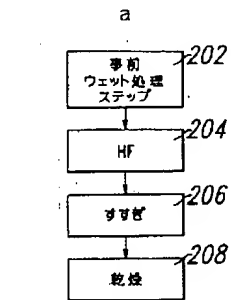
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図2

【補正方法】変更

【補正内容】

【図2】



【手続補正4】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図4

【補正方法】変更

【補正内容】

【図4】

